

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Возний Андрій Андрійович

УДК 539.23/.26:537.311.3:544.032.6:621.383.51(043.3)

**Структурні, оптичні та електрофізичні властивості
плівок Sn_xS_y та гетероперехідні структури на їх основі**

Спеціальність 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – кандидат фізико-математичних наук
Косяк Володимир Володимирович,
докторант кафедри електроніки, загальної
та прикладної фізики Сумського державного
університету.

Офіційні опоненти – доктор фізико-математичних наук,
Чегель Володимир Іванович,
провідний науковий співробітник
Інституту фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України;

доктор технічних наук,
Зайцев Роман Валентинович,
завідувач кафедри фізичного матеріалознавства
для електроніки та геліоенергетики
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут».

Захист відбудеться « » червня 2019 року о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус БІЦ, ауд. 307.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/specialized-council/111-55-051-02.html>.

Автореферат розісланий « » травня 2019 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Ю. О. Шкурдода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Бінарна система Sn_xS_y становить значний науковий інтерес, оскільки її унікальні властивості дозволяють створювати гетероперехідні (ГП) плівкові сонячні елементи (СЕ) третього покоління. Це обумовлено тим, що сполука SnS завдяки p -типу провідності, високому коефіцієнту поглинання $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ та близьким до оптимуму Шоклі – Квайсера значенням ширини забороненої зони (ЗЗ) ($E_g = 1,1\text{--}1,3 \text{ eV}$) може бути використана як поглинальний шар високоефективних фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії з теоретичним ККД до 32 %. У той самий час сполуку SnS_2 вважають перспективним матеріалом для створення буферних шарів СЕ завдяки великому значенню ширини ЗЗ $E_g = (2,2\text{--}2,8) \text{ eV}$ та електронному типу провідності. Одночасно бінарні сполуки Sn_xS_y не містять рідкісних (In, Ga) та екологічно небезпечних (Cd) елементів, що входять до складу традиційних буферних і поглинальних шарів СЕ – CdTe , CuInSe_2 (CIS), Cu (In, Ga) Se_2 (CIGS), CdS . Однак рекордна ефективність СЕ на основі поглинальних шарів SnS на сьогодні становить лише 4,4 %, що пояснюється низькою структурною якістю синтезованого матеріалу, великою кількістю рекомбінаційних центрів та утворенням вторинних фаз (SnS_2 і Sn_2S_3). Ще одним важливим фактором, який обумовлює низьку ефективність приладів, є те, що при їх створенні використовують конструкції й технології, характерні для традиційних плівкових СЕ (наприклад, $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$). Таким чином, підвищення ефективності СЕ на основі плівок Sn_xS_y вимагає комплексного дослідження впливу фізико-технологічних умов нанесення і післяростового оброблення на структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні характеристики таких шарів і розроблення концептуально нових підходів до створення гетероструктур на їх основі.

Серед великої кількості методів одержання плівок SnS та SnS_2 на особливу увагу заслуговує метод термічного випаровування шихти у квазізамкненому об'ємі (КЗО), оскільки він дозволяє одержувати напівпровідникові шари високої кристалічної якості й чистоти. До того ж цей метод є технологічно простим і достатньо дешевим та дозволяє одержувати напівпровідникові плівки багатокомпонентних сполук в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Однак необхідно зазначити, що, незважаючи на переваги цього методу, для нанесення шарів сполук SnS та SnS_2 метод КЗО був використаний лише в декількох роботах.

Відомо, що термічне та лазерне відпалювання халькогенідів металів є потужним інструментом покращання якості кристалічної структури матеріалу з додатковими можливостями стимулювання фазових переходів. Це «відкриває двері» для подолання обмеження ККД СЕ на основі SnS , що в основному виникають за рахунок рекомбінаційних утрат, згенерованих світлом носіїв заряду, на дефектах різного типу. Також за рахунок леткості сірки післяростове оброблення матеріалу дозволяє керувати фазовим складом зразків, при цьому шар SnS_2 може бути достатньо легко перетворений на SnS .

Таким чином, питання контролю хімічного та фазового складу, структурних, оптичних та електрофізичних властивостей плівок Sn_xS_y , впливу на них термічного і лазерного оброблення для розроблення нового покоління ФЕП є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана на кафедрі електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Результати дисертації були напрацьовані під час виконання держбюджетної теми № 0116U006813 (2016–2018 рр.) «Створення та оптимізація властивостей фоточутливих елементів на основі плівок сульфідів (оксидів) олова та цинку (SnS_2/SnS , $\text{ZnO(S)}/\text{SnS}$)» (виконавець), спільного українсько-литовського науково-дослідного проекту № М/80-2018 (із 2018 р.) «Оптимізація структури і фазового складу сполук Sn_xS_y та $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ для пліткових сонячних елементів третього покоління» (виконавець), індивідуального гранту в рамках програми ERASMUS IANUS II для проходження наукового стажування в Ризькому технічному університеті (м. Рига, Латвія, 2015–2016 рр. – 11 місяців) та індивідуального гранту за програмою Visby для проходження наукового стажування в Уппсальському університеті (м. Уппсала, Швеція, 2017–2018 рр. – 9 місяців).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає в дослідженні впливу фізико-технологічних умов одержання плівок Sn_xS_y , нанесених у КЗО, та їх післяростового термічного й лазерного оброблення на структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості й елементний склад одержаних шарів; створенні прототипів ГП СЕ на основі плівок Sn_xS_y і дослідженні їх основних характеристик; виявленні параметрів, що обмежують ефективність виготовлених приладів та прогнозуванні потенціалу ФЕП шляхом чисельного моделювання фізичних процесів у приладах.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання**:

- розробити методику осадження однофазних плівок SnS та SnS_2 у КЗО з відтворюваними характеристиками;
- вивчити елементний склад, структурні та субструктурні характеристики шарів, одержаних за різних режимів нанесення;
- дослідити оптичні та електрофізичні особливості плівок SnS_2 і визначити параметри локалізованих станів (ЛС) у цій сполуці;
- визначити оптимальні режими одержання плівок SnS та SnS_2 із метою створення на їх основі фоточутливих гетероструктур;
- визначити режими термічного відпалювання плівок SnS_2 , що забезпечують термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$;
- вивчити вплив лазерного опромінення на фізичні властивості шарів Sn_xS_y та сформувати СЕ на основі ГП $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$;
- дослідити темнові та світлові ВАХ ФЕП, одержаних за оптимальних режимів осадження плівок Sn_xS_y або за допомогою післяростового термічного оброблення шарів SnS_2 ;
- провести моделювання світлових ВАХ СЕ на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$ із метою виявлення основних факторів, що обмежують їх ефективність та прогнозування потенціалу виготовлених приладів.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- і фазоутворення в плівкових матеріалах на основі бінарної системи Sn_xS_y та їх вплив на оптичні,

електрофізичні властивості й елементний склад плівок; фізичні процеси, пов'язані з рекомбінаційними втратами в СЕ та їх вплив на основні робочі характеристики одержаних приладів.

Предмет дослідження – структурні (морфологія поверхні, фазовий склад), субструктурні (параметри ґратки, розміри областей когерентного розсіювання, орієнтаційний фактор), оптичні (спектри відбивання та пропускання, ширина забороненої зони), електрофізичні (питома провідність, параметри локалізованих станів) властивості, елементний склад плівок Sn_xS_y , одержаних у КЗО, і ГП СЕ на їх основі.

Відповідно до поставлених завдань використовували такі **методи одержання та дослідження** зразків: нанесення плівок Sn_xS_y методом термічного вакуумного випаровування шихти SnS та SnS_2 у КЗО; сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ); рентгенівський мікроаналіз; атомно-силову мікроскопію (АСМ); рентгенівську дифрактометрію; раманівську спектроскопію; оптичну спектроскопію; електричні вимірювання. Для післяростового оброблення плівок SnS_2 використовували методи термічного вакуумного відпалювання та лазерного опромінення. Моделювання фізичних процесів у СЕ на основі плівок SnS проводили за допомогою програмного пакета SCAPS.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Уперше шляхом аналізу температурних залежностей провідності й вольт-амперних характеристик у режимі струмів, обмежених просторовим зарядом, у плівках SnS_2 були визначені енергії залягання локалізованих станів та їх концентрації. Установлено, що збільшення температури нанесення плівок дисульфиду олова приводить до збільшення їх питомої провідності від $\sigma = 1,79 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $\sigma = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

2. Уперше показана можливість формування гетероперехідної структури $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ шляхом лазерного опромінення вихідних плівок SnS_2 з інтенсивністю $I_l = 8,5 \text{ МВт/см}^2$, про що свідчать діодний характер одержаних ВАХ, результати вивчення оптичних властивостей (зменшення значення ширини забороненої зони матеріалу), хімічного (зменшення концентрації сірки) та фазового складу (утворення вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 поряд з основною SnS_2) зразків після їх опромінення.

3. Установлено вплив тильних струмознімальних контактів із титану та молібдену у сонячних елементах із конструкцією «Substrate» (скло/ $\text{Ti}(\text{Mo})/\text{SnS}/\text{CdS}/i\text{-ZnO}/\text{ZnO}/\text{Al}$) на їх основні робочі характеристики. Показано, що використання металевого контакту з титану сприяє підвищенню середнього значення густини струму короткого замикання в 1,2 раза порівняно з приладами, виготовленими з використанням традиційного контакту з молібдену.

4. У результаті моделювання фізичних процесів у сонячних елементах на основі плівок сульфиду олова установлено, що основними факторами, які обмежують ефективність виготовлених приладів із конструкцією «Substrate», є низький час життя неосновних носіїв заряду ($\tau = 1 \text{ пс}$) та висока швидкість рекомбінації S на гетеромежі CdS/SnS ($S = 10^4 \text{ см/с}$). Продемонстровано, що ФЕП з оптимізованими параметрами можуть мати ефективність до 10 %.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновані в роботі методи одержання однофазових текстурованих плівок SnS_2 та SnS із високою кристалічною якістю і розроблені нові підходи (лазерне опромінення та термічне відпалювання плівок SnS_2) до формування плівкових фоточутливих гетероструктур можуть бути впроваджені в подальших прикладних розробках для створення високоефективних СЕ третього покоління. Моделювання фізичних процесів у ФЕП на основі плівок бінарних сполук дозволило визначити основні параметри, що обмежують ККД виготовлених приладів та запропонувати шляхи підвищення їх ефективності.

Установлені взаємозв'язки між фізико-технологічними умовами конденсації шарів SnS та SnS_2 , термічним і лазерним обробленням та структурними, субструктурними, оптичними, електрофізичними властивостями, елементним складом можуть бути використані для підвищення ефективності ФЕП і розроблення принципово нових підходів для створення дешевих, екологічно безпечних приладів.

Особистий внесок дисертанта. Постановлення мети і завдань дисертаційного дослідження, вибір методики одержання, післяростового оброблення та методів дослідження зразків проводили разом із науковим керівником В. В. Косяком. Автор дисертаційної роботи особисто проводив пошук та аналіз літературних даних за темою дослідження, наносив полікристалічні шари Sn_xS_y , проводив їх післяростове (термічне) оброблення створював СЕ на основі ГП за конструкціями «Substrate» і «Superstrate», вимірював раманівські спектри, атомно-силові знімки, ВАХ та σ - T -залежності, здійснював оброблення й інтерпретацію одержаних результатів. Дисертант також особисто провів моделювання фізичних процесів у СЕ із конструкцією «Substrate» на основі плівок сульфідів олова. Оброблення ВАХ у режимі СОПЗ було виконане спільно з канд. фіз.-мат. наук Н. В. Тиркусовою та професором А. С. Опанасюком. Опромінення зразків SnS_2 та вимірювання оптичних властивостей проводили разом з доктором філософії П. Онуфрійєвим (Ризький технічний університет, м. Рига, Латвія). Вимірювання морфології поверхні методом сканувальної електронної мікроскопії були виконані разом із Л. Грасе (Ризький технічний університет, м. Рига, Латвія). Обговорення результатів лазерного опромінення зразків проводили разом із професором А. Медвідсом (Ризький технічний університет, м. Рига, Латвія). Інтерпретацію результатів рентгеноструктурних досліджень проводили разом із професором А. С. Опанасюком.

Внесок дисертанта в опубліковані праці, в яких відображено основні результати цієї дисертаційної роботи (нумерація подана згідно зі списком наукових праць, наведеним в анотації та додатку А):

1. У статті [1] дисертант сумісно з науковим керівником визначив мету дослідження; одержання зразків, їх післяростове оброблення (термічне відпалювання), вимірювання темнових ВАХ, раманівських спектрів, атомно-силових знімків, спектрів оптичного пропускання та відбивання автор проводив особисто; інтерпретація одержаних результатів та написання статті здійснювані за участі наукового керівника.

2. У роботі [2] визначення мети дослідження проводили разом із канд. фіз.-мат. наук М. О. Стеценком; одержання зразків, вимірювання раманівських спектрів та рентгеноструктурних досліджень автор виконав особисто; інтерпретацію одержаних результатів та написання статті проводили за участі співавторів.

3. У статті [3] визначення мети дослідження проводили сумісно з науковим керівником; одержання зразків, вимірювання раманівських спектрів, атомно-силових знімків, темнових ВАХ, спектрів оптичного пропускання і відбивання автор виконав особисто; післяростове оброблення (лазерне опромінення) було проведене разом із доктором філософії П. Онуфрійєвим; інтерпретацію одержаних результатів та написання статті здійснювали за участі співавторів.

4. У статті [4] визначення мети дослідження проводили разом із науковим керівником; одержання зразків, вимірювання атомно-силових знімків, раманівських спектрів, темнових ВАХ та залежностей провідність–температура автор виконав особисто; інтерпретацію одержаних результатів та написання статті проводили за участі співавторів.

5. Патент на корисну модель [5] підготовлено за результатами статті [3] за участі співавторів.

6. У статті [6] визначення мети дослідження та одержання зразків проводили разом із мол. наук. співроб. каф. ЕКТ Ю. С. Єрьоменком, вимірювання раманівських спектрів, темнових ВАХ та інтерпретацію одержаних результатів автор виконав особисто; написана стаття за участі співавторів.

Більшу частину наукових результатів дисертант представив на конференціях та семінарах особисто. Усі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторові дисертаційного дослідження.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати роботи доповідалися і були представлені на таких конференціях: конференції молодих учених із фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ, 2015, 2017 рр.); науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ)» (Суми, 2014, 2015, 2017 рр.); Міжнародній конференції «Nanomaterials: Applications and Properties» (Львів, 2014, 2015 рр.; Одеса, 2017 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2016 р.); International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Івано-Франківськ, 2015 р.); The 14th International Conference on Global Research and Education «Inter-Academia 2015» (Хамаматсу, Японія, 2015 р.); 56th International Scientific Conference: Materials Science and Applied Chemistry (Рига, Латвія, 2015 р.); Materials of European Materials Research (E-MRS) Society Spring Meeting (Ліль, Франція, 2016 р.); 13th FEMS Junior EUROMAT (Лозанна, Швейцарія, 2016 р.).

Публікації. Результати дисертації відображені у 23 публікаціях, з яких 4 статті в журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 1 патент на корисну модель, 3 статті в матеріалах Міжнародних наукових конференцій та 15 тез доповідей.

Структура і зміст роботи. Робота складається з титульного аркуша, анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, приміток, списку використаних джерел та додатка А. Дисертаційна робота викладена на 178 сторінках друкованого тексту, з яких 123 сторінки основного тексту, та містить 52 рисунки і 14 таблиць. Список використаних джерел складається із 181 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, наведені мета та основні завдання дисертаційного дослідження, визначені її предмет та об'єкт, розкриті наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, визначений особистий внесок дисертанта та подані відомості про апробацію результатів дослідження і структуру дисертаційної роботи.

У **першому розділі** «Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок Sn_xS_y та гетероперехідних фоточутливих структур на їх основі» подано фізичні особливості бінарної системи Sn_xS_y та розглянуто області її приладового використання. Продемонстровано, що завдяки унікальним властивостям сполук SnS та SnS_2 плівки таких матеріалів набули широкого використання в приладах сенсорики, оптоелектроніки та геліоенергетики, зокрема, сполуку SnS вважають перспективним матеріалом для заміни традиційних поглинальних шарів CdTe та $\text{Cu (In,Ga) (S,Se)}_2$, у той час як матеріал SnS_2 може бути використаний як буферний шар у плівкових ФЕП замість CdS .

Серед великої кількості методів одержання плівок SnS та SnS_2 на особливу увагу заслуговує метод термічного випаровування шихти в КЗО, оскільки він дозволяє одержувати напівпровідникові шари високої кристалічної якості та чистоти. До того ж цей метод є технологічно простим і достатньо дешевим та дозволяє одержувати напівпровідникові плівки багатокомпонентних сполук в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Однак необхідно зазначити, що, незважаючи на переваги цього методу, для одержання шарів сполук SnS та SnS_2 метод КЗО використаний лише в декількох роботах. Установлено, що структурні, оптичні та електрофізичні властивості, фазовий і хімічний склад зразків SnS та SnS_2 в основному залежать від температури підкладки та методу нанесення плівок.

Показано, що термічне та лазерне оброблення халькогенідів металів є потужним інструментом, який дозволяє покращити якість кристалічної структури монокристалів та сильно неупорядкованих полікристалічних плівок із додатковими можливостями фазового переходу в напівпровідниках. Установлено, що термічне відпалювання зразків Sn_xS_y сприяє покращанню структурної якості матеріалу. Це обумовлено збільшеним розміром зерен, зменшеною концентрацією дефектів та рівня мікронапружень. Продемонстровано, що за рахунок легкості сірки післяростове оброблення зразків Sn_xS_y також відкриває можливості контролю фазового складу матеріалу внаслідок переходу $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Незважаючи на ці досягнення, вплив умов термічного відпалювання на властивості плівок Sn_xS_y вивчені недостатньо, а лазерного опромінення плівок SnS_2 для формування гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ не проводили взагалі.

Продемонстровано, що для виготовлення СЕ на основі сполуки SnS здебільшого використовують віконний шар CdS, який є традиційним матеріалом у високоефективних плівкових ФЕП на основі CdTe та CIGS. Також аналіз літературних даних засвідчив перспективу використання альтернативних буферних шарів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ та $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ для формування ГП на основі плівок сульфиду олова. Як результат, ФЕП із рекордними характеристиками $U_{\text{xx}} = 0,372 \text{ В}$, $J_{\text{кз}} = 20,2 \text{ мА/см}^2$, $FF = 58 \%$, $\eta = 4,4 \%$ одержаний із використанням шару $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$.

Установлено, що покращання характеристик СЕ на основі плівок SnS можливе шляхом оптимізації їх конструкції, внутрішніх властивостей кожного зі складових шарів гетероструктури та шляхом використання концептуально нових підходів (наприклад, лазерне опромінення SnS_2) до процесу створення плівкових ФЕП за рахунок зменшення рекомбінаційних утрат носіїв у матеріалі. На сьогодні, експериментальні дослідження з цього питання проведені лише частково або зовсім не проведені.

У результаті аналізу літературних даних сформульовано мету і завдання дисертаційного дослідження.

У **другому розділі** «Методика і техніка експериментальних досліджень» наведені дані про методику одержання та післяростового оброблення плівок SnS і SnS_2 , методи дослідження хімічного та фазового складу, морфології поверхні, субструктурних, оптичних і електрофізичних властивостей плівок. Подані методики визначення основних робочих характеристик СЕ на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$ та моделювання фізичних процесів у ФЕП для встановлення основних параметрів, що обмежують ефективність виготовлених приладів і прогнозування їх потенціалу.

Згідно з метою дисертаційної роботи у вакуумній камері установки ВУП 5-М методом термічного вакуумного випаровування шихти в КЗО одержано плівки SnS і SnS_2 та визначено оптимальні фізико-технологічні умови їх нанесення для використання в ГП ФЕП. На основі оптимальних режимів сформовано СЕ на основі плівок Sn_xS_y із конструкціями «Substrate» та «Superstrate».

Термічне відпалювання плівок SnS_2 було проведене за різної температури та часу, які змінювалися у інтервалах $T_a = 573\text{--}873 \text{ К}$ та $t_a = 30\text{--}90 \text{ хв}$ відповідно. Вивчення фазового складу відпалених зразків виявило можливість трансформації матеріалу від SnS_2 до SnS. Ця можливість була використана для формування ФЕП на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$.

Лазерне опромінення зразків SnS_2 проводили на повітрі з використанням другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda = 532 \text{ нм}$) з різною інтенсивністю, в той час як потужність лазерного випромінювання $W = 0,59 \text{ мДж}$; тривалість імпульсу лазерного випромінювання $\tau = 4 \text{ нс}$, а площа лазерної плями варіювалась в діапазоні $S = 0,0095\text{--}0,2 \text{ см}^2$.

Морфологію поверхні плівок Sn_xS_y вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (FEI Nova NanoSEM 650) та атомно-силового мікроскопа (NT-MDT). Шорсткість поверхні зразків (R_{ms}) визначали за добре

відомою формулою середньоквадратичного відхилення профілю від серединної лінії.

Хімічний склад зразків досліджували методом рентгенівського мікроаналізу (Apollo X). Стехіометрію плівок Sn_xS_y розраховували з використанням співвідношення C_S/C_{Sn} .

Якість текстури плівок оцінювали за методом Харріса. Для плівок SnS_2 сталі ґратки a , c матеріалу визначали з використанням апроксимації Нельсона – Ріллі, а для орторомбічної фази SnS параметри ґратки розраховували матричним методом із використанням стандартних співвідношень.

Середній розмір (L) областей когерентного розсіювання (ОКР) визначали за фізичним уширенням дифракційних ліній, використовуючи формулу Дебая – Шеррера.

Раманівські спектри вимірювали на установці Renishaw InVia90V727. Як джерело збудження використовували напівпровідниковий лазер із довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм та аргонний зелений із $\lambda = 514$ нм.

Спектри оптичного пропускання (T) та відбивання (R) знімали на спектрофотометрі Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжин хвиль $\lambda = 300\text{--}1500$ нм за кімнатної температури. Коефіцієнт поглинання (α) матеріалу визначали зі спектрів пропускання та відбивання за такими співвідношенням:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (6)$$

де d – товщина плівки.

Визначення ширини забороненої зони сполук Sn_xS_y проводили для випадку реалізації прямих і непрямих міжзонних переходів носіїв заряду при збудженні світлом шляхом побудови залежностей $(ahv)^2$ та $(ahv)^{1/2}$ відповідно від енергії фотона ($h\nu$). У подальшому екстраполяція лінійної ділянки графіка до осі енергій дозволяла визначити E_g матеріалу.

Темнові ВАХ знімали за прямої та зворотної напруг із кроком $U = 0,05$ В. Струм, що проходив через зразок, вимірювали за допомогою мультиметра Tektronix DMM 4020. Дослідження σ – T -залежностей проводили у вакуумі за тиску залишкових газів $P = 5 \cdot 10^{-4}$ Па. Температуру зразка змінювали в діапазоні 298–423 К, а її контроль здійснювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари. У подальшому з цих залежностей визначали енергію залягання ЛС у забороненій зоні матеріалу.

Визначення глибоких ЛС у матеріалі SnS_2 проводили за допомогою оброблення ВАХ СОПЗ методом інжекційної спектроскопії (ІС). Основні співвідношення методу ІС мають такий вигляд:

$$\eta_{fL} = \frac{\eta}{2\eta-1} \frac{jd}{e\mu U}, \quad (7)$$

$$\eta_{sL} = \frac{\rho_L}{e} = \frac{2\eta-1}{\eta} \frac{\eta-1}{\eta} \left[1 - \frac{\eta'}{\eta(2\eta-1)(\eta-1)} \right] \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{ed^2}, \quad (8)$$

$$E_F = kT \ln \frac{j}{U} + kT \ln \frac{j}{U} + kT \ln \frac{\eta}{2\eta-1}, \quad (9)$$

$$R(E) = \frac{dn_s}{dE_F} = \frac{1}{kT} \frac{2\eta-1}{\eta} \left\{ 1 + \frac{3(\eta-1)\eta\eta' - \eta\eta'' + 3\eta'^2}{\eta^2 \left[(2\eta-1)(\eta-1) - \frac{\eta'}{2} \right]} \right\} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{eL^2} U, \quad (10)$$

де j – густина струму, що проходить через зразок; U – напруга зміщення; $\eta = \frac{d(\ln j)}{d(\ln U)}$, $\eta' = \frac{d^2(\ln j)}{d(\ln U)^2}$, $\eta'' = \frac{d^3(\ln j)}{d(\ln U)^3}$, – похідні; e – заряд електрона; μ – рухливість носіїв заряду в матеріалі; d – товщина зразка; ε_0 – діелектрична стала; ε – діелектрична проникність матеріалу; n_{fL} – концентрація вільних носіїв заряду при інжекції на аноді; n_{sL} – фактична концентрація носіїв, що захоплені у пастки біля анода; ρ_L – густина об'ємного заряду в матеріалі (на аноді), що відповідає за обмеження наскрізного струму через зразок; E_F – положення квазірівня Фермі при інжекції; k – стала Больцмана; T – температура вимірювання.

Одержані результати визначення енергії залягання та концентрації ЛС у матеріалі SnS_2 перевіряли шляхом вирішення прямого завдання експерименту. Для цього за визначиними параметрами пасток будували теоретичні ВАХ СОПЗ. Збіг форми вхідної та реконструйованої ВАХ свідчив про правильність визначення параметрів глибоких пасток у матеріалі.

Вимірювання темнових та світлових ВАХ СЕ із конструкціями «Substrate» та «Superstrate» проводили на симуляторі сонячного випромінювання (Уппсала, Швеція) за температури 323 К. Як джерело світла використовували вольфрамову галогенну лампу, спектр та інтенсивність якої майже аналогічні сонячному за умови освітлення AM1,5G ($1\,070\text{ Вт/м}^2$).

Коефіцієнт випрямлення дослідженої структури визначали з темнових ВАХ за відношенням струмів при $-0,5$ та $+0,5$ В. Аналіз світлових ВАХ дозволив розрахувати основні робочі характеристики СЕ: напругу холостого ходу (U_{xx}), струм короткого замикання (I_{k3}), фактор заповнення (FF) та ККД (η) з використанням добре відомих співвідношень.

Моделювання фізичних процесів у ФЕП проводили за допомогою програмного пакета SCAPS, принцип роботи якого базується на розв'язуванні фундаментальних рівнянь неперервності (12) та Пуассона (11), що описують зарядоперенесення в приладах:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0} [-n(x) + p(x) - N_A^- + N_D^+ + \rho(n, p)] = 0, \quad (11)$$

$$\frac{\partial j_n}{\partial x} - G(x) + R_n[n(x), p(x)] = -\frac{\partial n}{\partial t}; \quad \frac{\partial j_p}{\partial x} - G(x) + R_p[n(x), p(x)] = -\frac{\partial p}{\partial t}, \quad (12)$$

де ψ – електростатичний потенціал; $\rho(n, p)$ – заряд, що локалізований на глибоких станах; n та p – концентрація електронів і дірок; R_n та R_p – швидкість рекомбінації носіїв; j_n та j_p – густини струмів, обумовлені електронами й дірками; G – швидкість генерації носіїв заряду.

Третій розділ «Морфологія поверхні та хімічний склад плівок Sn_xS_y » присвячений вивченню впливу технологічних режимів нанесення бінарної

системи Sn_xS_y методом КЗО та впливу післяростового лазерного і термічного оброблення плівок SnS_2 на морфологію поверхні й хімічний склад одержаних шарів.

Проведені дослідження показали, що всі нанесені зразки є полікристалічними і складаються із зерен, які мають форму пластин. Установлено, що геометричні розміри таких пластинчастих кристалітів та шорсткість поверхні плівок залежать від температури підкладки (T_s) і товщини шару (підрозділ 3.1). На рисунку 1 наведені типові електронно-мікроскопічні зображення морфології поверхні плівок SnS товщиною $d = 500$ нм, одержаних за різної T_s , на яких можна спостерігати істотне збільшення геометричних розмірів кристалітів за збільшенні температури нанесення.

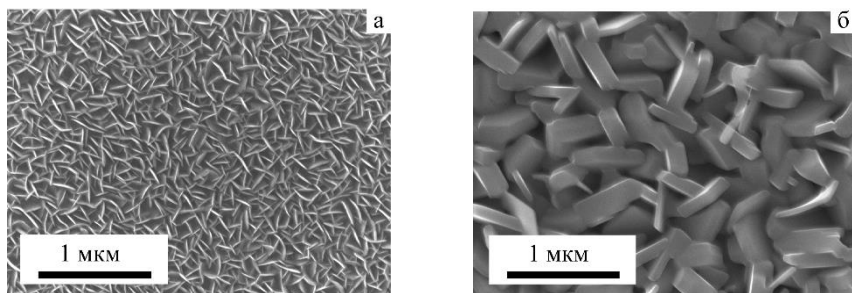


Рисунок 1 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні плівок Sn_xS_y , одержаних із шихти SnS за різної T_s : 423 К (а) та 723 К (б)

Установлено, що післяростове оброблення плівок SnS_2 (підрозділ 3.2) істотно впливає на морфологію поверхні зразків. Зокрема, лазерне опромінення шарів з інтенсивністю I_1 призводить до агломерації та коалесценції зерен та утворення острівців довжиною $d_l = 1$ мкм, у той час як використання більш інтенсивного лазерного випромінювання з інтенсивністю I_2 призводить до подальшого збільшення розміру острівців ($d_l = 1\text{--}5$ мкм) та відстані між ними завдяки ефекту агломерації (рис. 2). У разі термічного відпалювання, оброблення зразків у вакуумі за температур вище ніж 723 К, призводить до утворення пористої структури на поверхні та в об'ємі плівки, однак це відбувається без зміни форми й розміру кристалітів.

У підрозділі 3.3 показано, що хімічний склад зразків (товщиною близько $d = 1$ мкм), одержаних із вихідної шихти SnS_2 , є достатньо близьким до стехіометрії сполуки SnS_2 ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,49$), тоді як більш тонкі шари сполуки Sn_xS_y (товщиною $d = 50$ нм), нанесені за температури, нижчої за $T_s = 523$ К, демонструють склад, більш близький до стехіометрії сполуки Sn_2S_3 , де $\gamma_{\text{SnS}} = 0,79\text{--}0,82$. Зразки, одержані з вихідної шихти SnS (товщиною $d = 500$ нм), мають хімічний склад $\gamma_{\text{SnS}} = 0,93\text{--}1,13$, що відповідає складу сполуки сульфід олова.

З'ясовано, що термічне відпалювання зразків за температури $T_a = 773$ К призводить до значних змін їх хімічного складу від $\gamma_{\text{SnS}} = 0,49$ (для плівок, нанесених із вихідної

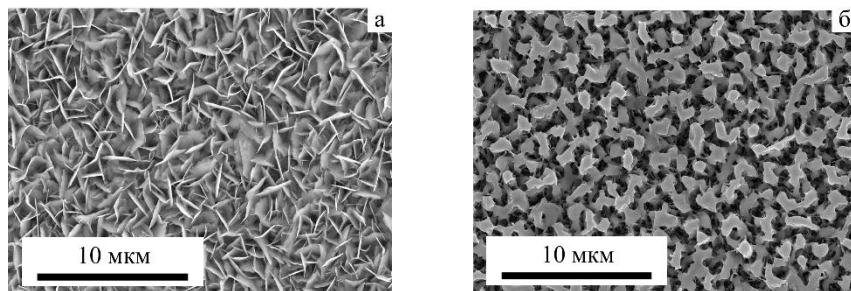


Рисунок 2 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок Sn_xS_y одержаних з шихти SnS_2 : морфологія поверхні неопроміненого зразка (а) та морфологія поверхні зразка опроміненого з інтенсивністю I_1 (б)

шихти SnS_2) до $\gamma_{\text{SnS}} = 0,96$ (для шарів, відпалених за $T_a = 773$ К упродовж $t_a = 30\text{--}90$ хв), що свідчить про термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Установлено, що під час лазерного відпалювання зразків концентрація олова у плівках, одержаних із вихідної шихти SnS_2 , збільшується із $C_{\text{Sn}} = 37$ до $C_{\text{Sn}} = 53$ ат. %, зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пов'язано з випаровуванням сірки з поверхні шару Sn_xS_y та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

Четвертий розділ «Структурні властивості та фазовий склад плівок Sn_xS_y » присвячений дослідженню фазового складу, структурних і субструктурних властивостей шарів Sn_xS_y , одержаних за різних фізико-технологічних умов нанесення та після лазерного і термічного оброблення.

У підрозділі 4.1 було досліджено зразки, одержані з вихідної шихти SnS_2 в інтервалі температур $T_s = 473\text{--}723$ К. Встановлено, що плівки в основному містять гексагональну фазу SnS_2 . Одночасно в конденсатах виявлена невелика кількість сполуки Sn_2S_3 з орторомбічною структурою, розміщеною в перехідному шарі біля підкладки. У досліджених зразках спостерігається аксіальна текстура росту $[002]$. Параметри кристалічної ґратки плівок SnS_2 збільшують своє значення в інтервалі $a = 0,3637\text{--}0,3647$ нм; $c = 0,5703\text{--}0,5743$ нм зі збільшенням T_s . У той самий час більш тонкі зразки в основному містять домінуючу гексагональну фазу SnS_2 поряд із вторинними фазами Sn_2S_3 і SnS . Хоча на відміну від більш товстих зразків ($d = 1$ мкм) фазовий склад плівок товщиною $d = 0,05$ мкм значно залежав від температури підкладки. Зокрема, зразки, одержані пза температур нижчих від $T_s = 523$ К, демонструють найбільшу концентрацію вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 , у той час як зразок, нанесений за $T_s = 548$ К, має їх мінімальну кількість.

Визначено, що зразки, одержані з вихідної шихти SnS за різної температури підкладки, є практично однофазними та мають орторомбічну структуру SnS (рис. 3). Крім того, збільшення температури підкладки сприяє значному зменшенню півширини піків на раманівських спектрах, що свідчить про зменшення кількості дефектів та рівня мікронапружень у плівках SnS .

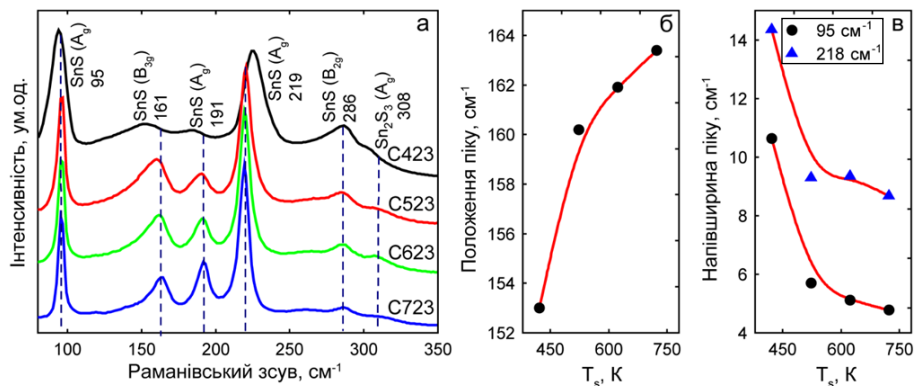


Рисунок 3 – Раманівські спектри від плівок SnS , одержаних за різної температури підкладки (а); залежність положення піку, розміщеного близько 161 cm^{-1} (б), та напівширини піків 95 і 218 cm^{-1} (в) від температури підкладки

У підрозділі 4.2 ми продемонстрували, що вакуумне термічне відпалювання плівок SnS_2 за температури та часу вищих ніж $T_a = 673 \text{ K}$ та $t_a = 90 \text{ хв}$ призводить до істотних змін фазового складу зразків порівняно з невідпаленими плівками (рис. 4). Установлено, що термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ відбувається за температури відпалювання $T_a = 773 \text{ K}$, як результат, зразок містить чисту фазу SnS без додаткових включень.

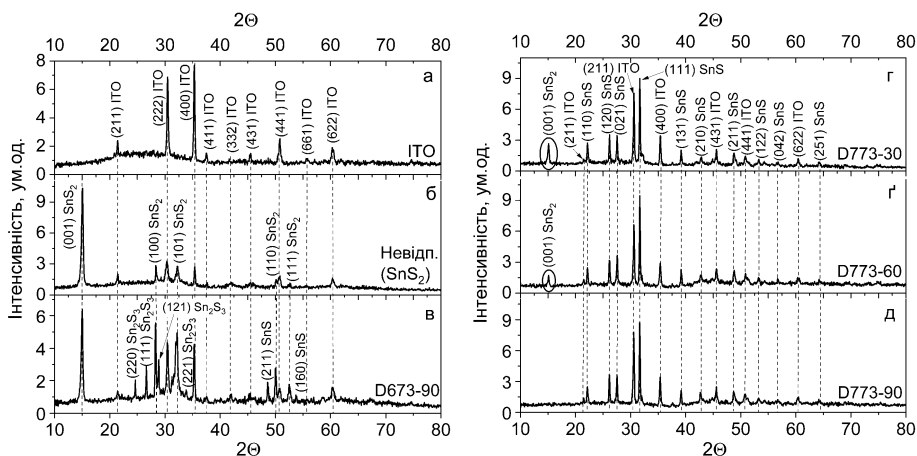


Рисунок 4 – Дифрактограми від зразків Sn_xS_y : підкладка зі струмопровідним шаром ІТО (а), невідпалений зразок – SnS_2 (б) та термічно відпалені зразки з різною температурою й часом: – $T_a = 673 \text{ K}$, $t_a = 90 \text{ хв}$ (в), $T_a = 773 \text{ K}$, $t_a = 30 \text{ хв}$ (г), $T_a = 773 \text{ K}$, $t_a = 60 \text{ хв}$ (д), $T_a = 773 \text{ K}$, $t_a = 90 \text{ хв}$ (е)

Показано, що лазерне опромінення плівок SnS_2 вприводить до утворення вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 у зразках, що пояснюється випаровуванням сірки та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Зокрема, кількість фази SnS_2 зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, і зразок, опромінений з інтенсивністю I_2 , містить домінуючу фазу SnS .

П'ятий розділ «Оптичні та електрофізичні особливості плівок Sn_xS_y та гетероперехідні сонячні елементи на основі шарів сульфиду олова» присвячений дослідженню електрофізичних та оптичних властивостей плівок Sn_xS_y і приладових структур на основі ГП.

У підрозділі 5.1 із залежностей провідність – температура (рис. 5) були визначені енергії активації ЛС у плівках SnS_2 , які становлять: $E_{a1} = 0,16$ еВ; $E_{a2} = 0,25\text{--}0,26$ еВ; $E_{a3} = 0,30$ еВ; $E_{a4} = 0,35\text{--}0,37$ еВ; $E_{a5} = 0,40\text{--}0,43$ еВ; $E_{a6} = 0,55$ еВ та $E_{a7} = 0,62$ еВ. При цьому в зразках, одержаних за $T_s = 473$ К та $T_s = 623\text{--}723$ К, спостерігали центри з енергією активації $E_a = 0,25\text{--}0,26$ еВ. Також було виявлено тенденцію до збільшення питомої провідності зразків від $\sigma = 1,79 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $\sigma = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ у разі збільшення температури підкладки T_s . У той самий час, методом аналізу ВАХ у режимі СОПЗ у плівках були виявлені глибокі ЛС з енергіями залягання: $E_{i1} = 0,35$ еВ; $E_{i2} = 0,37\text{--}0,39$ еВ; $E_{i3} = 0,42\text{--}0,44$ еВ; $E_{i4} = 0,47\text{--}0,48$, $E_{i5} = 0,50\text{--}0,52$ еВ та $E_{i6} = 0,55\text{--}0,56$ еВ. Концентрація цих ЛС знаходиться в інтервалі від $N_t = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

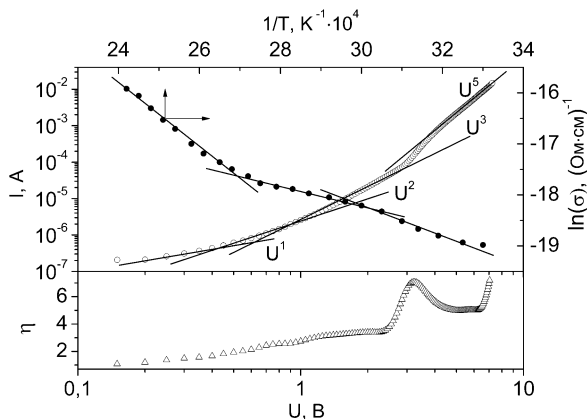


Рисунок 5 – ВАХ (○) сендвіч-структур $\text{Mo/SnS}_2/\text{Sn}$, виміряних за кімнатної температури, результати їх диференціювання η (Δ) та залежності $\ln \sigma - 1/T$ (●). Плівки SnS_2 одержані за $T_s = 473$ К

У підрозділі 5.2 ми визначили, що оптична ширина забороненої зони матеріалу Sn_xS_y зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пояснюється наявністю вторинних фаз (SnS і Sn_2S_3) в опромінених зразках та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Термічне відпалювання зразків SnS_2 призводить до значної зміни ширини 33

матеріалу, а саме для невідпаленого зразка (SnS_2) значення E_g для непрямих міжзонних переходів становить 2,4 еВ, тоді як зразок, відпалений за температури $T_a = 773$ К та часу відпалювання $t_a = 90$ хв, демонструє ширину 33 $E_g = 1,33$ еВ (для непрямих переходів). Така поведінка пояснюється термічно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

Підрозділ 5.3 присвячений дослідженню ГП СЕ на основі плівок Sn_xS_y . Ми встановили, що напівпровідникові шари СЕ з конструкцією «Superstrate» ростуть за стовпчастим механізмом, при цьому товщина плівки SnS становить $d \sim 500$ нм (рис. 6). Показано, що поглинальний шар складається з пластинчастих кристалітів та має практично однофазну орторомбічну структуру SnS , в той самий час буферний шар CdS є також однофазним та має гексагональну структуру (вюртцит). Темнова ВАХ ФЕП на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$ має типовий діодний характер із коефіцієнтом випрямлення струму 200 та 50: для зразка, в якому поглинач нанесений методом випаровування шихти SnS у K_2O , та зразка, в якому поглинач одержаний методом термічного відпалювання SnS_2 відповідно.

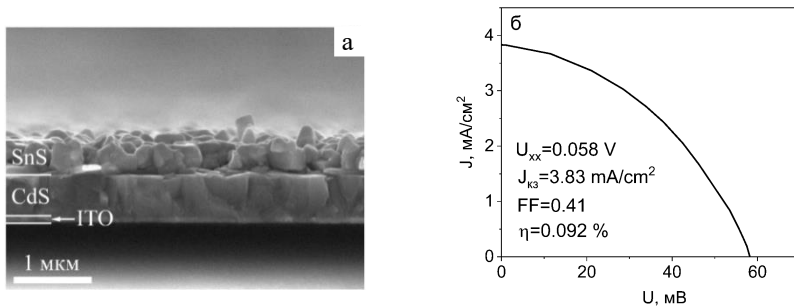


Рисунок 6 – Електронно-мікроскопічний знімок фрактограми ФЕП (а) та відповідна світлова (б) (AM1,5G) ВАХ гетероструктури ITO/CdS/SnS/Sn, де шар SnS одержаний методом випаровування вихідної шихти сульфиду олова у K_2O

Показано, що СЕ з конструкцією «Superstrate», сформовані на основі плівок сульфиду олова, одержаних методом випаровування вихідної шихти SnS у K_2O , демонструють фотовольтаїчний ефект із такими характеристиками приладу: $U_{xx} = 0,058$ В, $J_{k3} = 3,38$ мА/см², $FF = 0,41$ та $\eta = 0,095$ % (рис. 6). У той самий час ФЕП з аналогічною структурою, але на основі трансформованих плівок SnS , одержаних методом термічного відпалювання SnS_2 , має значно більше значення $U_{xx} = 0,35$ В, однак густина струму холостого ходу в цьому приладі майже на порядок менша і становить $J_{k3} = 34,08$ мА/см².

Визначено, що СЕ типу «Substrate», виготовлені з використанням різних тильних струмознімальних контактів (Ті та Мо), мають середнє значення напруги холостого ходу $U_{xx} = 0,17$ В, однак для ФЕП, сформованого на Ті, середнє значення густини струму короткого замикання ($J_{k3} = 3,4$ мА/см²) є дещо вищим, ніж для пристрою, виготовленого на шарі з Мо ($J_{k3} = 2,8$ мА/см²). Середнє значення фактора заповнення ВАХ для обох приладів становить $FF \sim 29$ %.

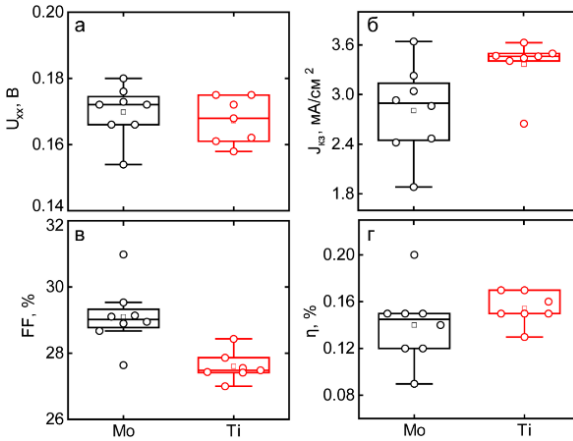


Рисунок 7 – «Box Plot» – діаграма основних характеристик CE з конструкцією «Substrate» для приладів із різними нижніми контактами (Ti та Mo): U_{xx} (а), J_{K3} (б), FF (в) і η CE (г)

Як результат, середнє значення ККД приладу, виготовленого з титановим контактом, є дещо вищим ніж із молібденовим, і становить $\eta = 0,15$ %.

Моделювання фізичних процесів у CE дозволило виявити основні фактори, що обмежують ефективність отриманих приладів. Установлено, що реальні ФЕП із конструкцією «Substrate» мають достатньо низький час життя неосновних носіїв заряду в шарі SnS, що становить $\tau = 1$ пс (рис. 8). Підвищення значення τ до 1 мс, що є типовим для CE на основі таких поглинальних матеріалів, як CdTe, CZTS та CIGS, призводить до значного підвищення струму короткого замикання приладу від $J_{K3} = 3,4$ до $J_{K3} = 35,1$ mA/cm².

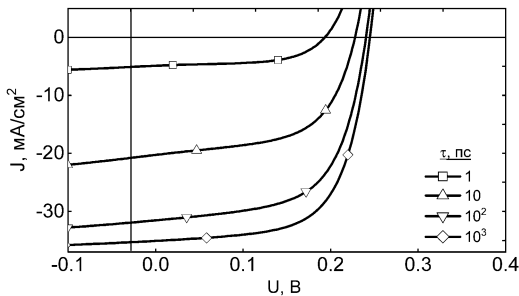


Рисунок 8 – Теоретичні світлові BAX: ефект впливу часу життя неосновних носіїв заряду в SnS (модель)

Також ми виявили досить високе значення швидкості рекомбінації згенерованих світлом носіїв заряду на гетеромежі CdS/SnS, яке становить $S = 10^4$ cm/s. Показано, що цей параметр в основному обмежує значення напруги холостого ходу CE. Зниження цієї величини сприяє збільшенню напруги холостого ходу приладів майже вдвічі: з $U_{xx} = 0,31$ до $U_{xx} = 0,57$ V. Отже, ФЕП з оптимізованим часом життя неосновних носіїв заряду в поглинальному шарі SnS ($\tau = 1$ мс) та покращеними параметрами інтерфейсу CdS/SnS теоретично можуть мати ефективність до 10 %.

ВИСНОВКИ

1. У результаті дослідження морфології поверхні та хімічного складу плівок Sn_xS_y , отриманих за різних технологічних умов, встановлено, що:

- шари є полікристалічними та складаються із зерен, що мають форму пластин; геометричні розміри таких кристалітів значною мірою залежать від температури нанесення (T_s) і товщини шару (d); хімічний склад зразків, одержаних із вихідної шихти SnS_2 , є достатньо близьким до стехіометрії сполуки SnS_2 , тоді як більш тонкі шари, нанесені за температур нижчих від $T_s = 523 \text{ K}$, демонструють склад, більш близький до стехіометрії сполуки Sn_2S_3 ; зразки, одержані з вихідної шихти SnS , мають хімічний склад, що відповідає складу цієї сполуки;

- відпалювання зразків у вакуумі за температур вище від 723 K призводить до утворення пористої структури на поверхні та в об'ємі плівки, однак це відбувається без зміни форми й розміру кристалітів; концентрація сірки після відпалювання зменшується із 67% до 51% , що свідчить про термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$;

- лазерне опромінення поверхні зразків з інтенсивністю I_1 , призводить до агломерації і коалесценції зерен та утворення острівців довжиною $d_l = 1 \text{ мкм}$, у той час як використання більш інтенсивного лазерного випромінювання (I_2) призводить до подальшого збільшення розміру острівців ($d_l = 1 - 5 \text{ мкм}$) та відстані між ними завдяки ефекту агломерації; концентрація олова в плівках збільшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пов'язано з випаровуванням сірки з поверхні шару Sn_xS_y та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

2. Дослідження фазового складу зразків дозволило встановити, що:

- зразки, одержані з вихідної шихти SnS_2 товщиною близько $d = 1 \text{ мкм}$, в основному мають гексагональну структуру SnS_2 з невеликою кількістю сполуки Sn_2S_3 , що знаходиться в перехідному шарі біля підкладки, в той час як більш тонкі зразки товщиною близько $d = 50 \text{ нм}$, в основному мають домінуючу гексагональну фазу SnS_2 поряд із вторинними фазами сполук Sn_2S_3 і SnS ; зразки, одержані з вихідної шихти SnS товщиною близько $d = 500 \text{ нм}$, є практично однофазними та мають орторомбічну структуру сульфиду олова;

- термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ відбувається за температури відпалювання $T_a = 773 \text{ K}$ упродовж $t_a = 90 \text{ хв}$, як результат, зразок містить чисту фазу SnS без додаткових включень вторинних фаз;

- лазерне опромінення плівок SnS_2 призводить до утворення вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 у зразках, що пояснюється випаровуванням сірки та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$;

3. Уперше, за допомогою аналізу залежностей провідність – температура та ВАХ в режимі СОПЗ були визначені глибина залягання E_t та концентрація N_t ЛС у плівках сполуки SnS_2 , що мають такі значення: $E_{t1} = 0,16 \text{ eV}$, $E_{t2} = 0,25 - 0,26 \text{ eV}$; $E_{t3} = 0,30 \text{ eV}$; $E_{t4} = 0,35 - 0,44 \text{ eV}$; $E_{t5} = 0,47 - 0,48$, $E_{t6} = 0,50 - 0,52 \text{ eV}$ та $E_{t7} = 0,55 - 0,56 \text{ eV}$, $E_{t8} = 0,62 \text{ eV}$; $N_t = 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

4. З'ясовано, що оптична ширина 33 матеріалу Sn_xS_y зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пояснюють наявність фаз SnS та Sn_2S_3 в опромінених зразках та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Термічне відпалювання зразків SnS_2 також призводить до значної зміни ширини 33 матеріалу, а саме для невідпаленого зразка (SnS_2) значення E_g для непрямих міжзонних переходів становить $E_g = 2,4$ еВ, тоді як зразок відпалений за $T_a = 773$ К упродовж $t_a = 90$ хв демонструє ширину 33 з меншою енергією $E_g = 1,33$ еВ. Це пояснюється термічно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

5. На основі поглинальних шарів SnS , одержаних різними методами, створено прототипи СЕ із конструкцією «Superstrate» та визначено їх основні робочі характеристики. Показано, що ФЕП із конструкцією $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{SnS}/\text{Sn}$ мають такі характеристики: $U_{xx} = 0,058$ В, $J_{K3} = 3,38$ мА/см², $FF = 0,41$ та $\eta = 0,095$ %, у разі коли поглинальний шар одержаний методом випаровування вихідної шихти SnS ; $U_{xx} = 0,35$ В, $J_{K3} = 34,08$ мкА/см², $FF = 0,42$ та $\eta = 0,005$ %, у разі коли поглинальний шар сформований на основі трансформованих плівок SnS , одержаних методом термічного відпалювання SnS_2 . У СЕ на основі ГП $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$, який одержано методом лазерного опромінювання плівок SnS_2 з інтенсивністю I_l , фотоелектричний ефект не спостерігався, хоча темнова ВАХ показала діодний характер.

6. Уперше з'ясовано вплив тильних металевих струмознімальних контактів із Ti та Mo у СЕ з конструкцією «Substrate» на їх основні робочі характеристики. Установлено, що прилади з контактним шаром Mo мають такі середні значення струму короткого замикання, напруги холостого ходу та фактора заповнення: $J_{K3} = 2,8$ мА/см², $U_{xx} = 0,17$ В, $FF \sim 29$ %, відповідно. Заміна цього контакту на Ti майже не змінює U_{xx} та FF (0,17 В, 28 %) ФЕП, однак сприяє підвищенню його J_{K3} у 1,21 раза до $J_{K3} = 3,4$ мА/см². У результаті отримано прилад із ККД $\eta = 0,15$ %.

7. Уперше, в результаті моделювання фізичних процесів у приладах встановлені фактори, що обмежують ефективність СЕ із конструкцією «Substrate» на основі поглинальних шарів SnS : це низький час життя неосновних носіїв заряду ($\tau = 1$ пс) та висока швидкість рекомбінації S на гетеромежі CdS/SnS ($S = 10^4$ см/с). Показано, що підвищення значень τ до 1 нс сприяє збільшенню струму короткого замикання приладу від $J_{K3} = 3,4$ до $J_{K3} = 35,1$ мА/см², в той час як зменшення S до 0 см/с призводить до збільшення напруги холостого ходу приладів майже вдвічі (від 0,31 до 0,57 В). Як наслідок, СЕ на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$ з оптимізованими параметрами можуть мати ефективність до 10 %.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS_2 thin films and its application in solar cells / **A. Voznyi**, V. Kosyak, L. Grase at al. // Material Science in Semiconductor Processing. – 2018. – Vol. 79. – P. 32–39.

2. Plasmonic Effects in Tin Disulfide Nanostructured Thin Films Obtained by the Close-Spaced Vacuum Sublimation / M. O. Stetsenko, **A. A. Voznyi**, V. V. Kosyak at al. // *Plasmonics*. – 2017. – Vol. 12. – P. 1213–1220.

3. Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, P. Onufrijevs at al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 688. – P. 130–139.

4. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, A. Opanasyuk at al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 173. – P. 52–61.

5. Спосіб отримання тонкоплівкових гетероперехідних структур (ГП) *n*-SnS₂/*p*-SnS методом лазерного опромінення вихідного матеріалу SnS₂ : пат. 116965 Україна, МПК(2007.01) H01L 29/00 / **Возний А. А.**, Косяк В. В., Опанасюк А. С. ; Сумський державний університет. – № u 2016 13358 ; заявл. 26.12.2016 ; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11. – 8 с.

6. Photovoltaic Effect of SnS/CdS Heterostructure / **A. Voznyi**, Yu. Yeromenko, V. Kosyak at al. // *Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017)* (Zatoka, 10–15 September 2017). – Sumy, 2017. – Vol. 3 – 03NE18 (5 pp.).

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Detection of Structural Characteristics of Nanosized Sn_xS_y Film by the Modulation-polarization Spectroscopy of Plasmon Resonance / **A. A. Vozny**, M. O. Stetsenko, S. P. Rudenko at al. // *Proceedings of the 2015 IEEE 5th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2015)*, (Lviv, 16–23 September 2015). – Sumy, 2015. – Vol. 4, No. 2. – 02NAESP06 (4 pp.).

8. Structural properties of the Sn_xS_y films obtained by the thermal vacuum co-evaporation / **A. A. Vozny**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, V. M. Kuznetsov // *Proceedings of the 4th International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties – 2014 (NAP-2014)»* (Lviv, 21–26 September 2014). – Sumy, 2014. – Vol. 3, № 1. – 01NTF26 (4 pp.).

9. Інжекційна спектроскопія глибоких пасток у плівках SnS₂, отриманих методом термічного випаровування у КЗО / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, Н. М. Тиркусова // *Матеріали конференції молодих учених із фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2015» за міжнародної участі* (Київ, 1–3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 49.

10. Лазерно-індукований фазовий перехід SnS₂-SnS та модифікація поверхні у плівках SnS₂ / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, М. М. Колесник // *Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів на тему «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»* (Луцьк, 28–29 жовтня 2016 р.). – Луцьк, 2016. – С. 103–105.

11. **Voznyi A. A.** Structural features of Sn_xS_y thin films / A. A. Voznyi, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // *XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)* (Ivano-Frankivsk, 11–16 May 2015). – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 293.

12. Структурні властивості плівок SnS_2 , отриманих методом термічного вакуумного випаровування у КЗО / **А. А. Возний**, М. М. Пугач, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 128.

13. Phase Transition in SnS -Based Compounds by Pulsed Laser Radiation / P. Onufrijevs, **A. Voznyi**, V. Kosyak et al. // The 14th International Conference on Global Research and Education «Inter-Academia 2015» (Hamamatsu, Japan, 28-30 September 2015). – Hamamatsu, 2015. – pp. 216-217.

14. Structural Properties and Chemical Composition of SnS_2 Thin Films / L. Grase, **A. Voznyi**, V. Kosyak et al. // In: Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference: Section: Materials Science and Applied Chemistry (Riga, Latvia, 14-16 October 2015). – Riga : RTU Press, 2015. – P. 27.

15. Post-growth treatment of Sn_xS_y thin films / V. Kosyak, **A. Vozny**, P. Onufrijevs et al. // Materials of European Materials Research (E-MRS) Society Spring Meeting (Lille, France, 2-6 May 2016). – P. 2.14.

16. Laser induced phase transition in Sn_xS_y thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, P. Onufrijevs et al. // Junior Euromat 2016 Abstracts e-book: 13th FEMS Junior EUROMAT (Lausanne, Switzerland, 10–14 July 2016). – P. 54.

17. Термічно-індукований фазовий перехід у плівках Sn_xS_y / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, О. О. Подопрігора, А. С. Опанасюк // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2017» (Київ, 5–7 квітня 2017 р.). – Київ, 2017. – С. 62.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

18. Розрахунок тиску насичених парів Sn та S / **А. А. Возний**, В. В. Косяк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2014) (Суми, 21-26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 136.

19. Реєстрація поверхневого плазмонного резонансу в нанорозмірній плівці дісульфіду олова методом модуляційної поляриметрії / М. О. Стеценко, **А. А. Возний**, Л. С. Максименко, С. П. Руденко // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2015» за міжнародної участі, (Київ, 1–3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 16.

20. The diagnostics of Nanosized Tin Disulphide Films by Modulation Polarimetry Technique of Surface Plasmon Resonance / **A. A. Voznyi**, M. A. Stetsenko, L. S. Maksimenko et al. // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Ivano-Frankivsk, 11–16 May 2015). – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 247.

21. Ефект поверхневого плазмонного резонансу у плівках SnS_2 / М. О. Стеценко, **А. А. Возний**, Л. С. Максименко, С. П. Руденко // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015) (Суми, 21–26 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 127.

22. Структурні властивості плівок Sn_2S_3 / М. М. Пугач, **А. А. Возний**, В. В. Косяк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика,

електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 129.

23. Вплив товщини плівок SnS_2 на їх оптичні властивості / О. О. Подопригора, А. А. Возний, А. І. Фролов, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2017) (Суми, 17–21 квітня 2017 р.). – Суми, 2017. – С. 47–48.

АНОТАЦІЯ

Возний А. А. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок Sn_xS_y та гетероперехідних структур на їх основі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. – Сумський державний університет, Суми, 2019.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню полікристалічних плівок Sn_xS_y як матеріалу для створення приладових структур, а саме тонкоплівкових гетероперехідних сонячних елементів (СЕ); вивченню впливу фізико-технологічних умов нанесення плівок SnS та SnS_2 , одержаних у квазізамкненому об'ємі, та впливу термічного і лазерного оброблення шарів SnS_2 на їх структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад для використання в приладових структурах; визначенню оптимальних режимів одержання однофазних плівок SnS і SnS_2 та створенню СЕ з конструкціями «Substrate» та «Superstrate» на їх основі; моделюванню фізичних процесів у СЕ на основі плівок сульфіду олова та з'ясуванню параметрів, що обмежують ефективність виготовлених фотоперетворювачів (ФЕП).

Установлені взаємозв'язки між фізико-технологічними умовами одержання плівок SnS та SnS_2 , післяростовими відпалюваннями (термічним і лазерним) та структурними, субструктурними, оптичними, електрофізичними властивостями, елементним складом можуть бути використані для підвищення ККД існуючих СЕ і створення нових підходів до виготовлення ефективних та економічних плівкових ФЕП.

Ключові слова: сонячний елемент, гетероперехід, плівки SnS , SnS_2 , фазовий склад, хімічний склад, вакуумне термічне випаровування у КЗО, морфологія поверхні, структурні особливості, оптичні властивості, електрофізичні властивості, фазовий перехід, основні характеристики приладів, ВАХ, моделювання.

АННОТАЦИЯ

Возный А.А. Структурные, оптические и электрофизические свойства пленок Sn_xS_y и гетеропереходных структур на их основе. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – физика приборов, элементов и систем. – Сумский государственный университет, Сумы, 2019.

Диссертационная работа посвящена исследованию поликристаллических

пленок Sn_xS_y как материала для создания приборных структур, а именно тонкопленочных гетеропереходных солнечных элементов (СЭ); изучению влияния физико-технологических условий нанесения пленок SnS и SnS_2 , полученных в квазизамкнутом объеме и влиянию термической и лазерной обработки слоев SnS_2 на их структурные, субструктурные, оптические, электрофизические свойства и элементный состав для использования в приборных структурах; определению оптимальных режимов получения однофазных пленок SnS , SnS_2 и созданию СЭ с конструкциями «Substrate» и «Superstrate» на их основе; моделированию физических процессов в СЭ на основе пленок сульфида олова и выявлению параметров, ограничивающих эффективность полученных фотопреобразователей (ФЭП).

Установленные взаимосвязи между физико-технологическими условиями получения пленок SnS и SnS_2 , послеростовым отжигом (термическим и лазерным) и структурными, субструктурными, оптическими, электрофизическими свойствами, элементным составом могут быть использованы для повышения КПД существующих СЭ и создания новых подходов для изготовления эффективных и экономичных пленочных ФЭП.

Ключевые слова: солнечный элемент, гетеропереход, пленки SnS , SnS_2 , фазовый состав, химический состав, вакуумное термическое испарение в КЗО, морфология поверхности, структурные свойства, оптические свойства, электрофизические свойства, фазовый переход, основные характеристики СЭ, ВАХ, моделирование.

SUMMARY

Voznyi A. A. Structural, optical and electrical properties of Sn_xS_y films and use in heterojunction structures. – Manuscript

PhD thesis submitted for the degree of a Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.01 – “Physics of devices, elements and systems”. – Sumy State University, Sumy, 2019.

The dissertation is devoted to the following aspects: (i) investigation of the influence of growth conditions of SnS and SnS_2 films obtained by the close spaced sublimation (CSS) method and exploring the effect of thermal and laser post-growth treatment of SnS_2 layers on structural, substructural, optical, electrical properties and chemical composition for thin film solar cell application; (ii) determination of the optimal conditions for production a single-phase SnS and SnS_2 films and formation of solar cells based on "Substrate" and "Superstrate" device architecture; (iii) numerical simulation of the physical processes in solar cells based on tin monosulfide films and evaluation of the parameters that limit efficiency of the produced devices.

In the first stage, we have studied in detail the influence of grown conditions on structural and electrical properties, phase composition and surface morphology of polycrystalline SnS_2 and SnS thin films. It was found that obtained samples are single-phase and have good crystal quality. This result open new possibility for application of close spaced sublimation method for deposition of high quality and low cost SnS_2 and

SnS thin films. Also, the parameters of localised states (LS) in the band-gap of SnS₂ thin films were determined from analysis of current-voltage characteristic and temperature-dependent conductivity measurements. For this purpose, for the first time, the method of injection spectroscopy for the analysis of trap centers in SnS₂ thin films was used. Lastly, based on optimal growth conditions of SnS films, the heterojunction solar cells were fabricated and tested.

The next stage of this work is post-growth treatment of initial SnS₂ samples. In case of thermal annealing, we demonstrate a simple approach to fabricate pure-phase SnS thin films. In particular, the thermally-induced SnS₂-SnS phase transition was observed. The modification of the chemical composition and hence phase transition was confirmed by the EDS, XRD and Raman spectroscopy methods. It was clearly shown that amount of SnS₂ and Sn₂S₃ phases decreased with the increasing of annealing time and temperature. The measurements of optical reflectance and transmission spectra reveal substantial decreasing in band gap energy of material which indicates the transition from wide band gap SnS₂ to narrower band gap SnS. Finally, the heterojunction solar cell based on a SnS thin film, obtained from the initial SnS₂ layer, was fabricated and tested. These results can be used for improvement of Sn_xS_y-based optoelectronic devices using thermal annealing.

In case of laser annealing, we report the modification of surface, chemical and phase composition of Sn_xS_y thin film. In particular, for the first time, the laser-induced transition from SnS₂ to SnS phase was observed. It was established that the phase transition is due to evaporation of sulfur from the surface under intensive laser irradiation. The electrical measurements of the irradiated samples show diode behavior of the current-voltage dependencies. This was considered as the evidence of formation of the two-layer *n*-SnS₂/*p*-SnS heterojunction structure by the laser irradiation of initial single-phase SnS₂ thin film. Thus, these results open up a new possibility for producing *n*-SnS₂/*p*-SnS heterojunction structures and improvement of Sn_xS_y-based optoelectronic devices using laser radiation.

Finally, in order to predict the main limiting factors affecting performance of SnS based photovoltaic devices, we performed device simulations in SCAPS 1-D software. Our modelling showed that reducing defects in SnS layer and at buffer/absorber interface are the primary issues for overcoming the record efficiency of 4.4 %

Keywords: solar cell, heterojunction, thin films, SnS, SnS₂, phase composition, vacuum thermal evaporation, surface morphology, structural properties, optical properties, electrical properties, phase transition, I-V parameters of solar cells.

Підписано до друку 02.05.2019
Формат 60×90/16. Ум. – друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.